

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-218469

(43)Date of publication of application : 18.08.1995

(51)Int.Cl.

G01N 27/416
 C12Q 1/06
 //(C12Q 1/06
 C12R 1:145)
 (C12Q 1/06
 C12R 1:01)

(21)Application number : 06-027607

(71)Applicant : KAJIMA CORP

(22)Date of filing : 01.02.1994

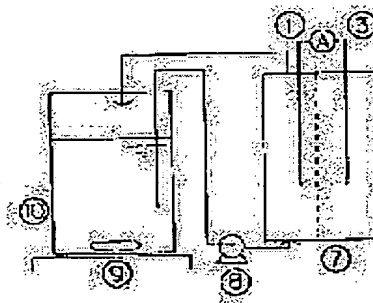
(72)Inventor : SATO SUSUMU
 TOGO YOSHITAKA
 TATARA MASAHIRO

(54) HYDROGEN GAS MEASURING METHOD

(57)Abstract:

PURPOSE: To rapidly, simply and accurately measure hydrogen by measuring hydrogen gas generated by bacteria by utilizing a fuel cell.

CONSTITUTION: Hydrogen producing speed and quantity are simply and rapidly measured from the change of a current value by combining the hydrogen gas formed from a hydrogen producing reactor utilizing bacteria with a hydrogen-oxygen type fuel cell. That is, the fuel cell 7 and a culture tank 10 are connected by a pump 8 to circulate a culture soln. between the culture tank 10 and the fuel cell 7. A current value is measured by an ammeter A and the hydrogen producing speed and quantity are measured from a standard curve calculated by taking a compsn. or steam pressure into consideration. By this constitution, hydrogen gas originating from bacteria formed only in very small quantity and unfixed in production quantity can be efficiently measured and hydrogen gas produced by hydrogen producing bacteria of all types can be measured.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.01.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

08.12.1998

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-218469

(43) 公開日 平成7年(1995)8月18日

| | | | | |
|---------------------------|------|---------|-----|--------|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| G 0 1 N 27/416 | | | | |
| C 1 2 Q 1/06 | | 6807-4B | | |
| // (C 1 2 Q 1/06 | | | | |
| C 1 2 R 1:145) | | | | |

G 0 1 N 27/ 46 3 1 1 H

審査請求 未請求 請求項の数7 F D (全 4 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-27607
(22) 出願日 平成6年(1994)2月1日

(71) 出願人 000001373
鹿島建設株式会社
東京都港区元赤坂1丁目2番7号
(72) 発明者 佐藤 進
東京都調布市飛田給二丁目19番1号 鹿島
建設株式会社技術研究所内
(72) 発明者 東郷 芳孝
東京都調布市飛田給二丁目19番1号 鹿島
建設株式会社技術研究所内
(72) 発明者 多田 昌浩
東京都調布市飛田給二丁目19番1号 鹿島
建設株式会社技術研究所内
(74) 代理人 弁理士 戸田 親男

(54) 【発明の名称】 水素ガスの計測法

(57) 【要約】

【構成】 微生物によって生産された水素ガスを、燃料電池を利用して測定することを特徴とする水素ガスの計測法。

【効果】 高価な装置を用いることなく、水素ガスを迅速且つ簡便にしかも正確に計測することができるのみでなく、本法を利用することにより水素産生菌のスクリーニングも可能である。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 微生物によって生産された水素ガスを、燃料電池を利用して測定することを特徴とする水素ガスの計測法。

【請求項2】 燃料電池を利用して、水素生産速度及び／又は水素生産量を電流値の変化から計測し、もって水素ガスを計測すること、を特徴とする請求項1に記載の計測法。

【請求項3】 燃料電池が水素-酸素型燃料電池であること、を特徴とする請求項1又は請求項2に記載の計測法。

【請求項4】 請求項1～請求項3のいずれか1項に記載の計測法を利用することを特徴とする水素産生菌の分離、選択方法。

【請求項5】 水素産生菌が嫌気性菌及び／又は光合成細菌であることを特徴とする請求項4に記載の方法。

【請求項6】 嫌気性菌がクロストリジウム (*Clostridium*) 属菌であることを特徴とする請求項5に記載の方法。

【請求項7】 光合成細菌がロドスピリウム (*Rhodospirillum*) 属菌及び／又はロドシュードモナス (*Rhodopseudomonas*) 属菌であることを特徴とする請求項5に記載の方法。

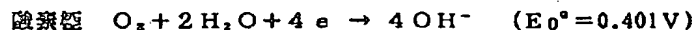
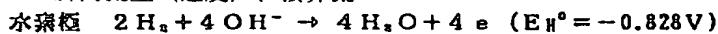
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、水素の計測法に関し、更に詳細には微生物による水素生産における水素生産速度及び水素生産量の計測に関するものである。また、本発明は、水素計測法を利用した水素産生菌のスクリーニング法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、ガスの瞬間流量（速度）、積算流



【0007】 上式より、分極がない（電流を取り出さない）ときの端子電圧 E^0 は 1.23 V になる。そこで、一定の抵抗を与えることで微生物が生産する水素量に従って電流値が変化することに注目した。

【0008】 本発明は、これらの点にはじめて注目し、そして更に研究、検討を重ねた結果、遂に完成されたものであって、微生物を利用した水素生産リアクターから生成するガスを、水素-酸素型燃料電池と組み合わせることで、簡便かつ迅速に水素生産速度および水素生産量を電流値の変化から計測するものである。

【0009】 本発明によれば、微量しか生成されずしかも生成量が一定しない微生物由来の水素ガスをきわめて効率よく計測することができ、すべてのタイプの水素産生微生物を産生する水素ガスを計測することができる。

量の測定にはガスメーター等の計量法に準じた機器が使用されている。ガスメーターには湿式ガスメーターと乾式ガスメーターとがあり、測定ガスによって使い分けられている。しかし、湿式では水蒸気圧の影響やガスの可溶化、乾式では水分を含むガスの測定が困難であったりする。また、ガスメーターによる測定では測定ガスの流量がある一定以上の大きさが必要であり、微小流量のものに関しては大きな誤差を生じる。

【0003】 一方、微生物を利用した水素生産法では、生産ガスの速度、生産量は微生物の活性に支配され、その量は微小で一定でなく、測定が困難である。また、水素以外に炭酸ガスやメタンなどのガス生成があり、水素のみの生産速度や流量を測定するためには、ガスクロマトグラフィーを用いてガスの組成分析を更に行う必要がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、このような技術の現状のもとでなされたものであって、本発明の目的は、微生物生産法によって生産された水素を、迅速かつ簡便にしかも正確に測定できる新規な計測法を提供するにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明は、上記目的を達成するためになされたものであって、各方面から検討した結果、燃料電池にはじめて着目した。すなわち、本発明者らは、燃料電池の中で特に、水素-酸素型燃料電池が、次式（下記化1）で水素の酸化反応過程における自由エネルギー変化を直接電流に変換することに注目した。

【0006】

【化1】

【0010】 水素産生微生物としては、嫌気性菌、光合成細菌その他水素産生菌であればすべてのタイプのものが挙げられる。例えば嫌気性菌としては、クロストリジウム (*Clostridium*) 属菌、光合成細菌としては、ロドスピリウム (*Rhodospirillum*) 属菌、ロドシュードモナス (*Rhodopseudomonas*) 属菌等が挙げられる。

【0011】 更に具体的には次のものが例示される。*Clostridium butyricum*, *C. acetobutylicum* 等 *Clostridium* 属菌; *Rhodospirillum rubrum* 等 *Rhodospirillum* 属菌; *Rhodopseudomonas spheroides* 等 *Rhodopseudomonas* 属菌その他。

(3)

【0012】また、本発明は、上記したように各種微生物が生産する水素ガスをきわめて簡便、効率的に、定量／定性分析することができる。したがって、本発明によれば、微生物の水素生産能を簡便且つ迅速に確認することができるので、水素産生菌のスクリーニングも簡便に行うことができ、したがって本発明は、水素産生菌のスクリーニング方法も提供するものである。よって、本発明は、水素産生菌の分離、選択のほか、同定に利用できるだけでなく、新規水素産生菌を新たに探索するのにも利用することができるので、本発明を利用することにより、従来未知のすぐれた水素産生菌を発見する機会が更に広がり、エネルギーの面のみならず、微生物学の面等においても本発明は大いに期待されるものである。

【0013】本発明を実施するには、燃料電池を利用する必要があるが、燃料電池としては各種のタイプのものが適宜使用され、例えば水素-酸素型燃料電池が有利に使用できる。水素ガスを測定するには、培養槽、リアクター等水素ガス源と燃料電池とを接続し、その電流値を測定し、組成や水蒸気圧を考慮に入れたスタンダードカーブにより水素生産速度及び／又は水素生産量を測定し、もって水素ガスアッセイを行えばよい。

【0014】水素ガスの測定を行うためには、例えば図1に示すような測定システムを利用することができる。図中(a)は燃料電池、(b)は本システムの概要を示すものである。燃料電池は、水素-酸素型燃料電池であって、1は白金電極(アノード)網、2はアノード液出口、3は白金電極(カソード)、4はイオン交換膜、5はカソード室の電解液(例えば0.01M $K_3Fe(CN)_6$)、6はアノード液入口を、それぞれ示す。

【0015】(b)は、本発明を実施するための測定システムの1例を図示したものであって、燃料電池7と培養槽10とをポンプ8を介して結合している。Aは電流計を示し、9はマグネチックスターラーを示している。図1に示した測定システムにおいては、図示したとおり、培養液を循環させて燃料電池と接続しているが、他の態様として、水素生産培養槽から生産ガスのみを捕集して燃料電池に導入するシステムを採用しても何ら差し支えない。

【0016】以下、本発明の実施例について述べる。

【0017】

【実施例1】図1に示した測定システムを用いて水素の測定を行った。まず、培養槽において、水素産生菌として *Clostridium butyricum* を用いて、グルコースを栄養源とした1Lの培養液で水素生産

を行った。

【0018】水上置換法(HCl水溶液、 $pH < 3$)で測定した生産ガスの測定を行い、組成分析、水蒸気圧等を考慮に入れ水素生産速度および水素生産量を算出した。

【0019】経時変化に対する水素生成速度と得られた電流値のピーク曲線の一致性は非常に良好な結果であった(図2)。

【0020】

【実施例2】培養液に *Clostridium butyricum* を加えないで、水素ガスのみを導入して水素導入速度と電流値の関係を測定した。結果を図3に示す。

【0021】水素導入速度の増加に比例して電流値も増加する傾向を示した。

【0022】この結果から、実施例1での *Clostridium butyricum* の水素生成速度と電流値を換算して得られる水素生成速度は非常に良く一致することが示された。

【0023】また、24時間の培養で生産した水素ガスは、電流値を換算して得た水素生成速度を積算した結果、2,450mlであり、実施例1で得られた結果と良く一致した。

【0024】

【発明の効果】以上、詳細に説明した如く、本発明による水素ガスの計測法は微生物生産法で生産された水素を燃料電池を利用して迅速かつ簡便に計測するので、次の効果を奏する。

【0025】(イ)微生物によって生産された水素の生産速度および生産量をリアルタイムに迅速かつ簡便に計測することができる。

(ロ)簡単な水素-酸素型燃料電池を接続するだけでよく、ガスメーター、ガスクロマトグラフィーなど高価な装置を必要とせず経済的である。

(ハ)水素生産能が簡便に確認でき、水素産生菌のスクリーニングが容易になる。

(ニ)従来未知の新規な水素産生菌の発見が容易となり、エネルギー業界においてそしてまた微生物業界においても大きな寄与をなすものである。

【図面の簡単な説明】

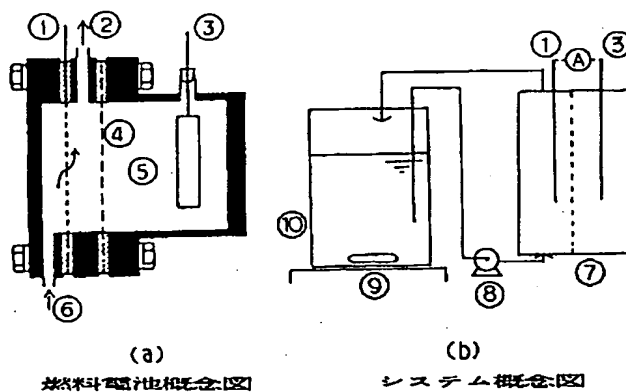
【図1】燃料電池及び本発明の測定システムの概念図である。

【図2】実施例1の結果を示すグラフである。

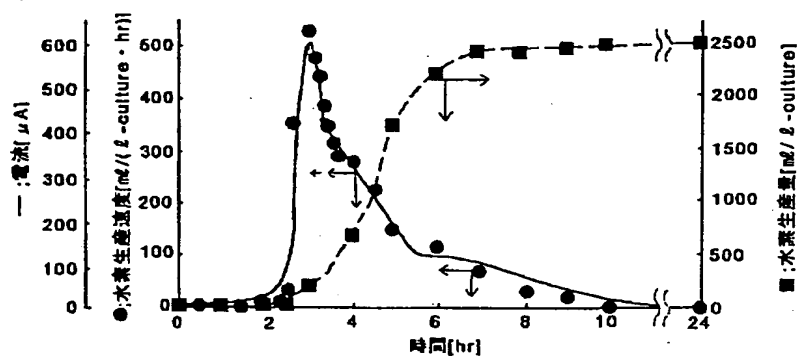
【図3】実施例2の結果を示すグラフである。

(4)

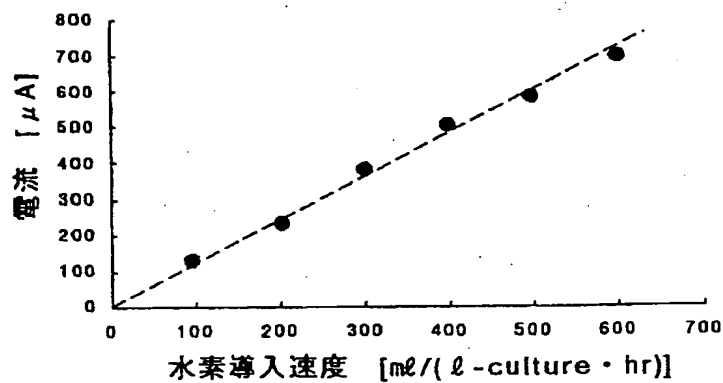
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. 6

(C 1 2 Q 1/06

C 1 2 R 1/01)

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所